Über Derivate

des

p-Tolyl-α-Naphtylamins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Zürich

von

Eduard A. Rübel

diplomirter Chemiker

von Zürich.

Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. A. Werner,
Prof. Dr. R. Gnehm.

Zürich

Druck von Schulthess & Co.

1901

Über Derivate

des

p-Tolyl-α-Naphtylamins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Zürich

von

Eduard A. Rübel

diplomirter Chemiker

von Zürich.

ACAD.
LIBRAT.
RUBL

Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. A. Werner,
Prof. Dr. R. Gnehm.

Zürich
Druck von Schulthess & Co.
1901

Dem Andenken meiner lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. GNEHM,

auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für den wertvollen Beistand aus, den er mir in reichem Masse zu teil werden liess.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0104

Über Derivate

des

p-Tolyl-α-Naphtylamins.

Einleitung.

Zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen werden unter anderm sekundäre Amine in Form ihrer Monosulfosäuren verwandt. Die Darstellung derselben erfolgt nicht immer glatt; ein Beispiel dafür ist die Diphenylaminmonosulfosäure, welche zur Bereitung des Helvetiablaus, einer symmetrischen Triphenyltriamidotriphenylmethantrisulfosäure dient. Beim Sulfuriren von Diphenylamin hat Werdenberg gefunden[1], dass auf direktem Weg nur geringe Mengen Monosulfosäure zu erhalten sind. Um dieselben in guter Ausbeute herzustellen, fand sich im Acetylderivat ein geeignetes Ausgangsmaterial.

Zweck dieser Arbeit ist, das p-Tolyl-α-Naphtylamin näher zu untersuchen und besonders dessen Verhalten gegen Sulfurirungsmittel eingehender kennen zu lernen. Über die Derivate dieses Amins ist noch sehr wenig bekannt.

Zum erstenmal beschreiben Girard und Vogt[2] im Jahre 1871 seine Darstellung. Sie erhielten es durch Erhitzen von salzsaurem Toluidin mit Naphtylamin. Später bereitete Friedländer[3] die gleiche Verbindung aus α-Naphtol und

[1] Werdenberg, Über Sulfosäuren und einige andere Derivate des Diphenylamins. Inaugral-Dissertation. Zürich 1899.

[2] Girard und Vogt, Z. 1871, N. Folge. VII. 468, Bl. 18.68, B. 5.588.

[3] Friedländer, B. 16. 2081.

p-Toluidin; aber keiner der Genannten hat Derivate davon dargestellt.

Die Farbenfabriken vormals Bayer & Co., Elberfeld, patentirten[1] 1892 ein Verfahren zur Herstellung von Sulfosäuren durch Condensation von Naphtylaminsulfosäuren mit Toluidin. Es war nun vorgesehen, diese zum Vergleiche der durch direktes Sulfuriren entstehenden Produkte heranzuziehen. Bayer & Co. stellten daraus Azofarbstoffe[2] und Azinfarbstoffe[3] her. Andere Fabriken benutzten das Amin als Componente für die Darstellung von Azofarbstoffen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich, wie bereits oben angedeudet, mit dem Studium der Sulfosäuren und gibt über die Einwirkung verschiedener Agentien auf p-Tolyl-α-Naphtylamin Aufschluss.

Die gemachten Versuche lassen sich in folgende Kapitel zusammenfassen:

I. Acetylderivat.
II. Benzoylderivat.
III. Sulfosäuren.
IV. Verhalten gegen salpetrige Säure.
V. Nitroderivate.
VI. Halogenderivate.
VII. Condensation zu Oxazimfarbstoffen.
VIII. Condensation mit Formaldehyd.

[1] D. R. P. 71158.
[2] D. R. P. 75571.
[3] D. R. P. 77116.

I.

Acetylirung von p-Tolyl-α-Naphtylamin.

50 g Tolylnaphtylamin werden mit 20 g Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler auf 180° C. erhitzt. Hierauf wird in Wasser gegossen. Das sich ausscheidende Produkt ist eine braune glasige Masse, die im heissen Wasser schmilzt und schwimmt. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser wird die überschüssige Essigsäure entfernt. Das Reinigen geschieht durch öfteres Umkrystallisiren aus Essigäther, wobei man kleine, fleischfarbene bis weisse Krystalle erhält.

Eigenschaften:

Schmelzpunkt 124° C. Leicht löslich in Alkokol, Äther, Eisessig, Benzol; sehr leicht in Essigäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Andere Herstellungsmethoden.

Das Essigsäureanhydrid kann durch Acetylchlorid ersetzt werden; bei gleicher Behandlung ergeben sich dieselben Resultate.

Eisessig ist zur Acetylirung nicht zu gebrauchen. Folgende Modifikationen haben keine Verbesserung der Methode gebracht:

Zusatz von Natriumacetat zum Anhydrid oder Acetat und Phosphorpentoxyd, Acetyliren in Benzollösung mit Anhydrid oder mit Acetylchlorid und Natriumalkoholat.

Analyse der Acetylverbindung.

Bestimmung der Acetylgruppe.

Die Acetylgruppe sitzt in dieser Verbindung sehr fest und kann nicht mit den gewöhnlichen Mitteln abgespalten werden.

Wenn man die Substanz auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so wird sie nicht angegriffen.

Auch im Rohr unter Druck wurde gearbeitet.[1] 1 g Substanz wurde mit 10 g reiner, verdünnter Schwefelsäure während vier Stunden auf 120—140° erhitzt, ausgewaschen, von der Schwefelsäure abdestillirt und titrirt.[2] Es war gar keine Essigsäure nachzuweisen; die Verseifung hatte demnach nicht stattgefunden.

Es wurden auch Analysen nach der Methode von Benedikt und Ulzer[3] ausgeführt. 1—2 g Substanz werden mit 25 ccm alkoholischem Kali (das man durch Lösen von 30 g Ätzkali in möglichst wenig Wasser und Verdünnen mit Alkohol auf 1 l bereitet) auf dem Wasserbad 15 Minuten erhitzt; darauf nach Zugabe von Phenolphtalein mit halbnormaler Salzsäure titrirt.

Das alkoholische Kali hatte auf die Substanz nicht eingewirkt, was sich auch durch längeres Erhitzen nicht änderte.

Weil die Verseifungsflüssigkeit gefärbt ist, tritt beim Zurücktitriren kein scharfer Farbenumschlag ein; deswegen wurde nach der sogenannten Herzig'schen[4] Methode mit Phosphorsäure angesäuert, abdestillirt und im Destillat die Essigsäure mit zehntelnormaler Natronlauge titrirt.

[1] Dr. H. Meyer, Quantitative Bestimmung organischer Atomgruppen.

[2] Herzfeld, B. 13. 266. Schmœger. B. 25. 1453.

[3] M. 8. 41.

[4] Michæl, B. 27. 2686. Ciamician. B. 28. 1395.

Da mit dem gebräuchlichen, alkoholischen Kali kein Resultat zu erzielen war, wiederholte ich den Versuch mit concentrirtem. Diese Änderung ergab eine Methode, die im vorliegenden Falle gut brauchbar ist.

Es wurde demnach folgendermassen gearbeitet:

0,5000 g Substanz wurden fünf Stunden am Rückflusskühler mit 20 ccm 20%igem alkoholischem Kali erhitzt, sodann der Alkohol abgedampft, das Produkt mit Wasser aufgenommen und die Essigsäure durch Ansauern mit Phosphorsäure freigemacht. Aus diesem Gemisch wurde die Essigsäure durch Abdestilliren unter mehrmaligem Wasserzusatz, d. h. bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt, gewonnen und mit zehntelnormaler Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator titrirt.

I. Verbraucht 18,4 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH = 15,82 % CH_3CO.
II. Verbraucht 18,6 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH = 15,99 % CH_3CO.

Berechnet für

$$\begin{matrix} & C_6H_4CH_3 \\ & \diagup \\ N-COCH_3 & \\ & \\ & C_{10}H_7 \end{matrix}$$

15,64 % CH_3CO.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,2436 g Substanz gaben bei 15° C. und 730,6 mm Druck 11,3 ccm feuchten Stickstoff = 5,22 % N.

II. 0,1658 g Substanz gaben bei 18° C. und 730,0 mm Druck 7,9 ccm feuchten Stickstoff = 5,28 % N.

Berechnet für

$$\begin{matrix} & C_6H_4CH_3 \\ & \diagup \\ N-COCH_3 & \\ & \\ & C_{10}H_7 \end{matrix}$$

= 5,09 % N.

II.

Benzoylirung von p-Tolyl-α-Naphtylamin.

Die Herstellung geschieht analog der Acetylirung. 20 g Ausgangsprodukt werden mit 24 g Benzoylchlorid im Ölbad am Rückflusskühler mehrere Stunden auf 130—140° C. erhitzt. Höhere Temperatur ist zu vermeiden, da leicht teilweise Verkohlung eintritt. Die Masse wird in Wasser gegossen und durch mehrmaliges Auskochen (öfter als bei der Acetylirung) die freie Benzoësäure und Salzsäure daraus vertrieben.

Das reine Produkt erhält man durch Umkrystallisiren aus Essigäther in Form von hellgelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 140° C.

Sie sind ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Essigäther und Eisessig, während Ligroin Verharzung bewirkt.

Andere Herstellungsmethoden.

Folgende Methoden sind zur Darstellung des Körpers unbrauchbar:

1. Belart[1], Erhitzen des Körpers in Benzollösung mit Benzoylchlorid und Natriumalkoholat.

2. Erhitzen der in Äther gelösten Substanz mit Soda und Benzoylchlorid.

3. Schotten-Baumann[2], Schütteln der Substanz mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

[1] B. 28. 1824.
[2] B. 19. 3218.

Analyse.

Bestimmung der Benzoylgruppe.

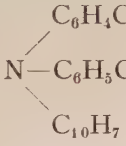
Die Bestimmung wird analog derjenigen der Acetylgruppe durchgeführt. Da sich der Körper viel leichter verseifen lässt, ist es nicht nötig, sehr concentrirtes, alkoholisches Kali anzuwenden; es genügt das gewöhnliche, halbnormale.

I. Analyse mit Benutzung von 20%igem alkoholischem Kali: Verbraucht 14,5 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH = 30,45% C_6H_5CO.

II. Analyse mit Benutzung von 30 ccm halbnormalem alkoholischem Kali:

Verbraucht 14,9 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH = 31,29% C_6H_5CO.

Berechnet für

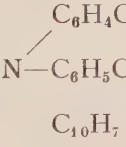


= 31,16% C_6H_5CO.

Stickstoffbestimmung.

0,1580 g Substanz gaben bei 18° C. und 725,0 mm Druck 6,2 ccm feuchten Stickstoff = 4,32% N.

Berechnet für



= 4,15% N.

III.

Sulfosäuren des p-Tolyl-α-Naphtylamins.

Direktes Sulfuriren des Tolylnaphtylamins gibt keine guten Resultate. Besser ist es, erst das Acetyltolylnaphtylamin herzustellen und dieses zu sulfuriren.

Darstellungen von Sulfosäuren des Acetyltolylnaphtylamins.

Der allgemeine Arbeitsgang, den man einschlägt, um zu sulfuriren, ist folgender:

Man trägt die Substanz langsam in die Schwefelsäure ein, in der sie sich vollständig löst, giesst sodann in Wasser, entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch Neutralisation mit Bariumcarbonat und gewinnt das sulfosaure Bariumsalz des Acetyltolylnaphtylamins aus dem Filtrat vom $BaSO_4$.

Je nach der Stärke der Säure, der Einwirkungsdauer, der Temperatur erhält man ein verschieden stark sulfurirtes Produkt. Oleum, sowie Schwefelsäure-Monohydrat bei höherer Temperatur geben Gemische von Polysulfosäuren; zu einer einheitlichen Monosulfosäure gelangt man durch Sulfuriren mit Monohydrat bei gewöhnlicher Temperatur.

Einwirkung von 66°iger Schwefelsäure auf Acetyl-p-Tolyl-α-Naphtylamin.

In der Kälte wirkt englische Schwefelsäure auf das Acetyl-p-Tolyl-α-Naphtylamin nicht sulfurirend ein; es löst

sich mit grüner Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Es wird sich wohl ein Sulfat bilden, das sich durch Wasser sofort wieder zersetzt.

Durch Erhitzen des Sulfurirungsgemisches im Wasserbad erhält man eine Einwirkung und zwar ist die Ausbeute und der Grad der Sulfurirung von deren Dauer abhängig.

5 g Acetyltolylnaphtylamin lieferten bei nur zweistündigem Erhitzen 1 g sulfosaures Barium, bei fünfstündigem hingegen $2^1/_2$ g.

Das entstehende Produkt ist aber, wie die Analyse zeigte, kein einheitliches, sondern ein Gemisch von Mono- und Polysulfosäuren.

Das bei fünfstündigem Erhitzen erhaltene Salz zum Beispiel enthielt 26,38 % Barium, was auf ein Gemisch von Di- und Trisulfosäure hindeutet (Di 24,03 % resp. Tri 28,64 % Barium.)

Einwirkung von monohydratischer Schwefelsäure auf Acetyl-p-Tolyl-α-Naphtylamin.

Schwefelsäure-Monohydrat wirkt bei jeder Temperatur auf das Amin sulfurirend ein; bei höherer rascher, bei niederer langsamer. Es hat sich gezeigt, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Monosulfosäure erhalten wird, während eine Steigerung derselben erhöhte Sulfurirung bewirkt. Der Einfluss der Temperatur ist am besten aus folgender Tabelle zu ersehen.

Versuch	Acetyl-verbindung	Monohydrat	Temperatur	Ausbeute an Ba-salz in g.	% Ba	Rückstand
1	10	50	25°	2	16,22	8
2	10	50	35°	2	—	8
3	10	50	50°	3½	—	6
4	10	50	80°	10	18,81	½
5	10	50	100°	9	19,68	½
6	10	50	100°	10	21,08	½

Höhere Temperatur gibt bei gleicher Einwirkungsdauer bessere Ausbeuten, aber ein unbrauchbares Gemisch von Mono- und Polysulfosäuren. Die Ausbeute, die bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer sehr gering ist, kann verbessert werden, indem man die Lösung des Produktes im Monohydrat lange Zeit stehen lässt und nie mit zu grossen Mengen auf einmal arbeitet. Wenn keine Temperaturerhöhung eintritt, bildet sich nur Monosulfosäure, wie die Tabelle zeigt.

Versuch	Acetyl-Verbindung	Monohydrat	Temperatur	Zeit in Tagen	Ausbeute an Ba-Salz in g.	% Ba	Rückstand
1	10	50	25°	1	1,8	16,30	8
2	10	50	25°	2	2	16,26	7½
3	10	50	25°	7	5	16,40	5
4	20	100	25°	16	15	16,27	4

Einwirkung von 25%igem Oleum auf Acetyl-p-Tolyl-α-Naphtylamin.

In Oleum löst sich das Ausgangsprodukt viel leichter als in weniger starker Schwefelsäure. Die Lösung hat ebenfalls eine dunkelgrüne Färbung.

Es wurden Versuche bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur ausgeführt. Durch einstündiges Erhitzen im Wasserbad wurde ein im Wasser leicht lösliches Gemisch erhalten. Auf Bariumsalz verarbeitet gab es aber eine schwarze sehr unreine Masse. Es tritt also offenbar schon eine teilweise Zersetzung ein. Durch Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur konnte in ziemlich guter Ausbeute ein schwach gelbliches Produkt erhalten werden, doch variirt der Grad der Sulfurirung. Unter andern erhielt ich Proben mit 19,88% und 22,53% Bariumgehalt, während die Berechnung für das Salz der Acetyltolylnaphtylaminmonosulfosäure 16,21% Barium und dasjenige der Disulfosäure 24,03% Barium ergibt.

Einige anders geleitete Versuche führten auch nicht zum gewünschten Resultat:

I. Versuche mit extra scharf getrocknetem Ausgangsmaterial ergaben bei sechsstündiger Einwirkung keine bessere Ausbeute, indem aus 10 g doch nur 1 g sulfosaures Barium erhalten wurde.

II 40 g Monohydrat und 10 g 25%iges Oleum wurden gemischt, so dass ein Oleum von ca. 5% Anhydridgehalt entsteht. In dieses wurden in der Kälte 10 g Substanz eingetragen. Die Verarbeitung geschah wie bei den andern Versuchen. Doch resultirten auf diese Weise auch nur 3 g sulfosaures Barium.

III. Da diese Sulfurirung durch die Bildung des Reaktionswassers gehindert werden könnte, wie dies bei Acetyldiphenylamin nachgewiesen ist[1], führte ich eine Operation

[1] Werdenberg, Dissertation S. 21.

nach der dort angegebenen Methode aus, indem ich unter Kühlung 10 g pulverisirtes Phosphorpentoxyd eintrug; die Ausbeute verbesserte sich in der Tat, 10 g Substanz gaben 9 g sulfosaures Barium, hingegen zeigte die Analyse, dass die Sulfurirung weiter geht. Ich erhielt 18,56 % Barium statt der 16,21 %, entsprechend dem monosulfosauren Salze. Es lag also ein Gemisch vor.

Darstellung der Monosulfosäure.

Als beste Arbeitsweise hat sich folgende erwiesen:

In einem Kölbchen, mit 50 g Schwefelsäure-Monohydrat werden langsam unter Umschütteln 10 g Substanz eingetragen. Da die Erwärmung gering ist, d. h. kaum mehr als 1—2° beträgt, genügt Luftkühlung. Das Gemisch wird zwei Wochen stehen gelassen, sodann in Wasser gegossen und erwärmt. Allmählich löst sich der Niederschlag, der beim Eingiessen entsteht, grossenteils. Die Lösung wird abgegossen und der Rückstand nochmals mit Wasser behandelt. Es löst sich noch ein Teil, da die Sulfosäure in Wasser bedeutend leichter löslich ist als in verdünnter Schwefelsäure. Der Rückstand erwies sich als verunreinigtes Ausgangsprodukt. Die Lösung wird nun mit Bariumcarbonat neutralisirt, zum Sieden erhitzt und filtrirt. Da das monosulfosaure Barium in Wasser äusserst leicht löslich ist und nicht krystallisirt erhalten werden kann, wird die Lösung direkt eingedampft und im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

Analyse.

Acetylbestimmung.

Die Acetylgruppe lässt sich durch blosses Ansäuern mit Phosphorsäure und Destilliren nicht austreiben. Es muss

vorerst mit alkoholischem Kali verseift werden, doch genügt hiezu das gewöhnliche, halbnormale, wie die Erfahrung zeigt. Es bedarf also nicht des concentrirten Kalis, das für die Verseifung des Acetyltolylnaphtylamins unbedingt erforderlich ist. (S. oben.)

I. 0,5000 g Substanz wurden mit concentrirtem alkoholischem Kali vier Stunden am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol wurde abgedampft, die Masse in Wasser aufgenommen, mit Phosphorsäure angesäuert und wie oben beschrieben (s. Analyse des Acetylproduktes) destillirt und titirt. Es wurden 12,1 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge verbraucht = 10,41 % Acetyl.

II. 0,5000 g Substanz wurden mit gewöhnlichem, halbnormalem, alkoholischem Kali $4^1/_2$ Stunden erhitzt, im übrigen wie beim vorigen Versuch verfahren.

Verbraucht 12,0 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge = 10,32 % Acetyl.

Berechnet für

$(C_{19}H_{16}O_4NS)_2Ba$ = 10,18 % Acetyl.

Bariumbestimmung.

Bei dieser Substanz erwies sich die gewöhnliche Methode durch Ausfällen als unbrauchbar. Die Analysenzahlen fielen zu niedrig aus. Da nach anderer Methode die richtigen Zahlen erhalten wurden, weist dieser Umstand darauf hin, dass das Barium nicht ganz quantitativ in den Niederschlag geht. Die Bestimmung wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure ausgeführt. Dabei kann während des Verkohlens der Substanz die sich bildende Kohle leicht reduzirend auf das Bariumsulfat einwirken. Zur Oxydation dieses Bariumsulfides wurde concentrirte Salpetersäure zugefügt und nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht. Dies wird wiederholt bis der Niederschlag vollständig weiss ist.

I. 0,5122 g Substanz gaben 0,1424 g $BaSO_4$ = 16,35 % Ba.

II. 0,7036 g Substanz gaben 0,1926 g $BaSO_4$ = 16,10 % Ba.

Berechnet für

$(C_{19}H_{16}O_4NS)_2Ba$ = 16,21 % Ba.

Natriumsalz

wird erhalten durch doppelte Umsetzung des Bariumsalzes mit Natriumcarbonat. Das im Wasser gelöste Bariumsalz wird in der Hitze mit der genau berechneten Menge Soda versetzt. Durch abfiltrirte Proben überzeugt man sich, dass weiteres Zusetzen von Soda keinen Niederschlag mehr erzeugt. Nun filtrirt man vom Bariumcarbonat ab und dampft zur Trockne ein. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solventien.

Kaliumsalz

wird dem Natriumsalz analog erhalten und zeigt auch ähnliche Eigenschaften.

Darstellung der Tolylnaphtylaminmonosulfosäure.

Es zeigte sich, dass die Verseifung der Monosulfosäure des acetylirten Tolylnaphtylamins nicht auf dieselbe Weise bewirkt werden kann wie bei der entsprechenden Säure des Diphenylamins[1]. Dort wird die Entacetylirung direkt mit dem Sulfurirungsgemisch vorgenommen, indem man so viel Wasser zugibt, dass eine Schwefelsäure von ca. 37 % entsteht. Durch Kochen wird sodann die Essigsäure freigemacht und vertrieben.

Die Acetyltolylnaphtylaminmonosulfosäure aber ist zwar löslich in concentrirter Schwefelsäure und sehr leicht in Wasser, in 37%iger Säure hingegen nicht. Verdünnt man die monohydratische Lösung auf diesen Punkt, so scheidet sich das Produkt schleimig aus. Nun kann man kochen solange man will, die Verseifung tritt nicht ein. Es bilden sich schwarze Zersetzungsprodukte neben unveränderter Acetylsulfosäure.

[1] Werdenberg, Dissertation S. 24.

Bei andern Versuchen verdünnte ich nur soweit mit Wasser, dass die Lösung in der Hitze noch klar bleibt. Dies entspricht ungefähr einer 70%igen Schwefelsäure. Doch auch das Kochen dieser Lösung führt nicht zum Ziel, die Acetylgruppe haftet zu fest.

Mit Salzsäure gelingt es auch nicht die Essigsäure abzuspalten. Jodwasserstoffsäure wirkt zwar auf Sulfosäure ein, aber nicht in dem gewünschten Sinn, sie scheint vielmehr eine reducirende Wirkung auszuüben, indem neben Jod der Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt.

Wenden wir uns zu den Methoden der alkalischen Verseifung. Das bequemste Mittel wäre Bariumhydrat, weil sich das Barium am leichtesten wieder beseitigen lässt. Doch ist auf diese Weise die Acetylgruppe auch nicht loszulösen, wie die Analyse zeigte.

Als einziges wirksames Mittel erwies sich das alkoholische Kali.

10 g monosulfosaures Barium werden mit 100 ccm. halbnormalem alkoholischem Kali vier Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Die Acetylbestimmung des Reaktionsproduktes zeigt, dass die Verseifung eingetreten ist. Auf diese Art erhält man aber ein Gemisch von Tolylnaphtylaminmonosulfosaurem Barium mit Kaliumacetat und Kaliumcarbonat, das sich bald aus dem überschüssigen Kaliumhydrat bildet. Die Trennung dieser Salze konnte nicht durchgeführt werden, da die Löslichkeitsunterschiede in Wasser und in Alkohol zu gering sind. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure lässt sich wohl alles Kaliumsalz in Chlorid verwandeln, doch bilden sich dabei grüne Zersetzungsprodukte, so dass man ein noch stärker verunreinigtes Material erhält, von welchem wiederum das Kaliumchlorid kaum zu trennen ist.

Deswegen wandte ich zu einigen Condensationsversuchen das in gelblichen Blättchen erhaltene sulfosaure

Barium an, welches noch Kaliumacetat und -carbonat enthält, da letztere dabei nicht schaden können.

Condensation der Tolylnaphtylaminmonosulfosäure mit Formaldehyd.

Durch Condensation von Aminen mit Formaldehyd und Oxydation lassen sich bekanntlich Triphenylmethanfarbstoffe herstellen; zwei Moleküle des Amins treten mit einem Molekül Formaldehyd zu einem Diphenylmethankörper zusammen, der dann durch Oxydation in Gegenwart eines dritten Moleküles Amin den Triphenylmethanfarbstoff liefert.

Bekannt ist unter andern das aus Diphenylaminmonosulfosäure entstehende Helvetiablau.[1] Die Darstellung dieses Farbstoffes ist kurz folgende.

Drei Moleküle Sulfosäure werden in salzsaurer Lösung mit einem Molekül Formaldehyd erwärmt und nachher vorsichtig Eisenchlorid zutropfen gelassen. Die Lösung wird sofort tiefblau; der Farbstoff lässt sich daraus durch Schwefelsäure abscheiden.

Diesen Versuch führte ich mit Tolylnaphtylaminmonosulfosäure genau nach obigen Angaben durch. Beim Erwärmen mit Formaldehyd erhielt ich eine rote Lösung, aus der Spuren eines ziegelroten Pulvers gewonnen werden konnten. Es ist möglich, dass dieses eine Ditolyldiamidodinaphtylmethandisulfosäure ist, doch fehlten für diese Annahme sichere Anhaltspunkte, denn der geringen Menge wegen konnten keine weiteren Untersuchungen angestellt werden.

Durch Behandeln der erhaltenen Lösung mit Eisenchlorid liess sich kein blauer Farbstoff erhalten, es schien überhaupt keine weitere Einwirkung stattzufinden.

[1] Geigy & Co. D. R. P. 73092.

IV.

Darstellung des Nitrosamins.

Wie bei andern secundären Aminen ist es auch beim p-Tolyl-α-Naphtylamin möglich, ein Nitrosamin herzustellen. Es geschieht dies durch Zusetzen einer Nitrumnitrit-Lösung zur gekühlten, mit Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung des Amins und Gewinnung des Produktes durch Ausäthern.

Ein Versuch sei im folgenden näher beschrieben:

10 g Tolylnaphtylamin wurden in 50 g Alkohol gelöst und 5 ccm concentrirte Salzsäure dazugegeben. Darauf wurde durch Eiskühlung auf 0° gebracht und eine Lösung von 3 g = 1 Aequivalent Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser unter Umrühren zutropfen gelassen. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, aber auch eine schwarze, schmierige Masse. Das ganze wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Äther und darauf aus Alkohol, erhält man schöne goldgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 102°.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Essigäther u. s. w.

Um die Entstehung von schwarzen Klumpen zu vermeiden, löste ich die Substanz in der doppelten Menge Alkohol; doch bildeten sie sich in dieser Verdünnung ganz gleich. Daran vermochte auch ein stärkeres Ansäuern mit Salzsäure nichts zu ändern. Statt das ganze auszuäthern, lassen sich die Fraktionen mit Vorteil getrennt behandeln. Die klebrige Masse, welche sich durch das fortwährende Rühren am Glasstab festgesetzt hat, wird herausgehoben und mit wenig Äther behandelt. Die Verunreinigung löst sich zuerst und

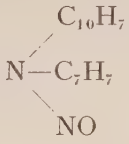
lässt schon ziemlich reines Nitrosamin zurück. Den übrigen gelben Niederschlag filtrirt man direkt unter Wasserzusatz, um das Kochsalz zu lösen, das sich bei der Reaktion bildet.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,1816 g Substanz gaben bei 20,0° C. und 726,0 mm Druck 17,4 ccm feuchten Stickstoff = 10,46 % N.

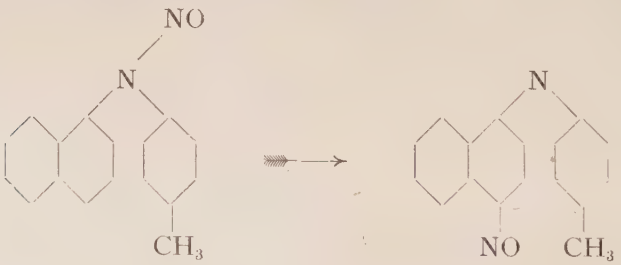
Berechnet für



= 10,69 % N.

Umlagerung des Tolylnaphtylnitrosamins zu Nitrosonaphtyltolylamin.

Wie bei andern Nitrosaminen[1], ist es auch beim Tolylnaphtylnitrosamin gelungen, durch Einwirkuug von alkoholischer Salzsäure eine Wanderung der Nitrosogruppe in den Kern zu bewirken nach dem Schema:



Zu diesem Zwecke wird ein Teil Nitrosamin in fünf Teilen Äther und zwei Teilen Alkohol gelöst und in der Kälte ein Teil alkoholische Salzsäure beigegeben. Es tritt Erwärmung und lebhafte Reaktion ein, wobei die Lösung

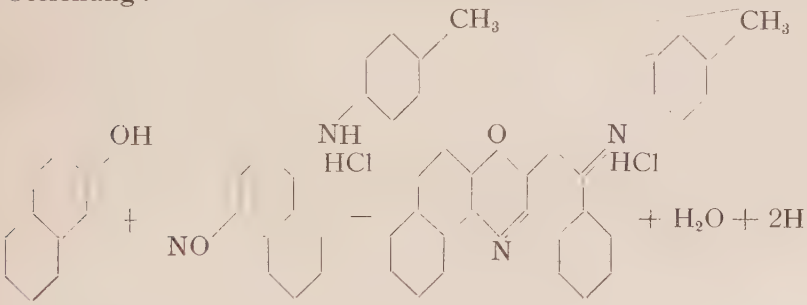
[1] Fischer & Hepp B. 19. 2991 und 20. 1247.

dunkelrot wird. Nach wenigen Minuten erstarrt das ganze zu einem Krystallbrei. Diesen lässt man einige Stunden stehen, filtrirt und wäscht mit Äther gut aus. So erhält man das salzsaure Salz des Nitrosotolylnaphtylamins in braunschwarzen, bronzeglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 173°. Die Ausbeuten sind gut; man erhält an Gewicht ungefähr gleichviel Salz als man Nitrosamin angewendet hat.

Um nun zur Base zu gelangen, digerirt man mit verdünntem Ammoniak und erhält auf diese Weise das freie Nitrosotolylnaphtylamin als gelbbraunes Pulver. Aus Alkohol umkrystallisirt gibt es blutrote, gekrümmte, derbe Nadeln, die bei 161° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Chloroform, Eisessig.

Dass wir es wirklich mit der p-Nitrosoverbindung zu tun haben, ist aus verschiedenen Reaktionen ersichtlich.

1. Lässt man das salzsaure Salz auf β-Naphtol einwirken, so tritt eine violette Färbung auf, es bildet sich somit analog andern p-Nitrosoverbindungen ein Oxazimfarbstoff nach der Gleichung:



2. Reducirt man mit Zinkstaub, so kann man Tolylnaphtylendiamin nachweisen. Die hellgelbe Lösung bräunt sich rasch an der Luft, wie es den Diaminen eigen ist. Mit Eisenchlorid tritt violette Färbung auf. Sapetrige Säure erzeugt Rotfärbung.

3. Bildung eines Azomethinderivates.

p-Tolylamido-naphtyl-μ-cyanazomethin-p-nitrophenyl aus p-Nitrosonaphtyltolylamin und p-Nitrobenzylcyanid.

Nitrosoverbindungen und Methylenderivate lassen sich durch Wasseraustritt zu Körpern vereinigen, welche die Gruppe

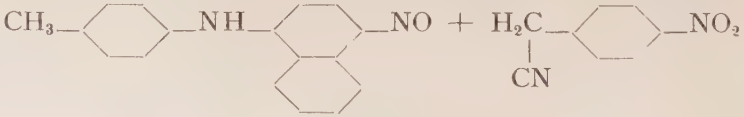
$$-N=CH-$$

enthalten, die Sachs[1], der diese Verbindungen studiert hat, mit dem Ausdruck Azomethin bezeichnet, weil ein Stickstoffatom der Azogruppe durch Methin ersetzt erscheint. Er benennt die Stellung des Methinwasserstoffes mit μ.

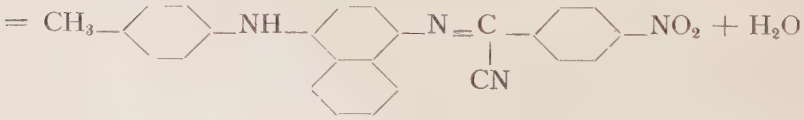
Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob auch das Nitrosonaphtyltolylamin im stande ist, eine analoge Verbindung zu bilden.

Am geeignetsten hiezu erweist sich das p-Nitrobenzylcyanid.

Molekulare Mengen der Nitrosoverbindung und des Cyanides werden in Alkohol gelöst, zum Sieden gebracht, mit etwas gesättigter, wässriger Sodalösung versetzt und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die rotbraune Farbe schlägt in tiefblau um. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Nitrosonaphtylamin + p-Nitrobenzylcyanid



Tolylamidonaphtylcyanazomethinnitrophenyl.

[1] B. 32. 2344, 33. 959 und 1901. 118, D. R. P. Kl. 12. 109486 und Patent-Anmeldung S. 12467 und S. 13307.

Das beim Erkalten ausgeschiedene Reaktionsprodukt wäscht man mit Wasser, um die Soda zu entfernen und krystallisirt die als blaues Pulver zurückbleibende Substanz aus Benzol oder Alkohol um. Aus Benzol erhält man prachtvoll violette, bronzeglänzende Blättchen, die im durchfallenden Lichte blutrot erscheinen. Aus Alkohol bilden sich braune ebenfalls bronzirende Blättchen. Gepulvert hat die Substanz violette Farbe. Die alkoholische Lösung färbt Wolle schwach violett an. Durch verdünnte Säure spaltet sich der Körper in Diamin und Benzoylcyanid, das am Geruch erkennbar ist.

Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwerer in Alkohol, Ligroin, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 218°.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,0920 g Substanz gaben bei 16° C, und 709,8 mm Druck 11,8 ccm feuchten Stickstoff = 13,95 % N.

Berechnet für

$C_7H_7NHC_{10}H_6NC(CN)C_6H_4NO_2$ = 13,79 % N.

Der Zusammentritt zur Azomethinverbindung geht um so leichter vor sich, je saurer das Methylenderivat ist. Bei der sehr trägen Natur der Tolylamidonaphtylgruppe genügt die Acidität des Benzylcyanides nicht, um die Reaktion zu ermöglichen. Erst die noch hinzutretende Nitrogruppe verstärkt in genügendem Masse den sauren Charakter des Cyanides.

V.

Nitroderivate.

Nitrirung des Acetyltolylnaphtylamins.

In einer Lösung des Amins in der zehnfachen Menge Eisessig lässt man langsam ein Aequivalent concentrirte Salpetersäure zutropfen, wobei sofort stark rotbraune Färbung eintritt. Es wird etwas Eisessig abdestillirt, dann scheidet sich beim Erkalten ein hellgelbes Krystallpulver ab, das man abfiltrirt. Durch nochmaliges Eindampfen der Lösung kann die Ausbeute noch etwas vermehrt werden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig und aus Essigäther wurde das Produkt rein erhalten. Es stellt die Mononitroverbindung des Acetyltolylnaphtylamins vor, wie die Analyse zeigte. Es ist löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Essigäther. Es schmilzt bei 240°. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. In alkalischem Wasser löst es sich in Spuren, lässt sich aber auch so nicht mit Wasserdampf übertreiben.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,1615 g Substanz gaben bei 17° C. und 707,0 mm Druck 12,7 ccm feuchten Stickstoff = 8,48 % N.

0,1425 g Sucstanz gaben bei 16 % C. und 726,1 mm Druck 10,8 ccm feuchten Stickstoff = 8,43 % N.

Berechnet für

$C_7H_7N(CH_3CO)C_{10}H_6NO_2$ = 8,75 % N.

Verseifung des Mononitroacetyltolylnaphtylamins.

Die Substanz wird mehrere Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Man giesst in Wasser und filtrirt. Im Filtrat wurde die Essigsäure bestimmt, die Verseifung hatte tatsächlich stattgefunden. Aus dem Niederschlag konnte durch Krystallisiren aus Benzol ein feines gelbes Pulver gewonnen werden, das bei 114° schmilzt. Durch direktes Nitriren des Tolylnaphtylamins (siehe unten) wird eine Mononitroverbindung erhalten, die den Schmelzpunkt 188° aufweist. Dieser Umstand beweist, dass die Nitrogruppe beim Nitriren des acetylirten Produktes eine andere Stellung einnimmt als beim Arbeiten mit dem ursprünglichen Amin, doch konnte die Constitution nicht ermittelt werden.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,0378 g Substanz gaben bei 18° C. und 718,2 mm Druck 5,6 ccm feuchten Stickstoff = 10,38 % N.

Berechnet für

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ = 10,07 % N.

$C_{17}H_{13}N_2O_2CH_3CO$ 8,75 % N.

Nitrirung des Tolylnaphtylamins.

Man erhält ein Nitroprodukt durch direktes Einwirken von concentrirter Salpetersäure auf das Amin. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt:

In einem Kölbchen wurden 10 g des Amins in 100 g Eisessig gelöst und das eine Mal 6 g = ein Molekül, das andere Mal 12 g = zwei Moleküle und das dritte Mal 18 g

= drei Moleküle concentrirte Salpetersäure unter Wasserkühlung zutropfen gelassen. In allen drei Fällen entsteht sofort ein dicker brauner Niederschlag und auch die Lösung hat eine tiefbraune Färbung. Nach Beendigung der Reaktion wurde einige Zeit stehen gelassen, darauf filtrirt und getrocknet. Das Produkt stellt ein braunes Pulver dar; seine Lösungsverhältnisse zeigen, dass es nicht einheitlich ist, indem ein Teil in Benzol äusserst leicht löslich ist, während ein anderer vollständig unlöslich bleibt. Zur Trennung wurde mit Benzol ausgekocht. Der lösliche Teil verhält sich in allen drei Fällen gleich, er ist löslich in Benzol, Äther und Essigäther, unlöslich in Ligroin und sehr wenig löslich in Alkohol.

Da durch einfaches Eindunsten kein Umkrystallisiren möglich ist, da der Körper gelöst bleibt bis er samt dem Lösungsmittel zu einem Teig erstarrt, wurde in viel Benzol gelöst und in der Hitze Ligroin zugesetzt, solange die Lösung noch klar bleibt. Auf diese Weise erhält man beim Erkalten ein braunes krystallinisches Pulver. Die Lösung wurde sodann mit mehr Ligroin versetzt und wieder stehen gelassen u. s. w. Auf diese Art wurden sechs Fraktionen erhalten, die sich dann durch die Analyse als dasselbe Produkt erwiesen.

Der Mehrzusatz von Salpetersäure vermehrt die Ausbeute wesentlich. Bei der Einwirkung von einem Molekül wurden 8 g und bei derjenigen von drei Molekülen 12 g Rohprodukt erhalten. In beiden Fällen war der in Benzol unlösliche Rückstand ca. 1 g.

Der Stickstoffgehalt des löslichen Teiles variirt nach der Menge der zugesetzten Salpetersäure zwischen 10,07 und 12,58 % N. Es liegen also Gemische von Mono- und Dinitroverbindungen vor. Setzt man nur ein Molekül Salpetersäure zu und kühlt gut während der Einwirkung, so stimmt die Analyse des Produktes auf die Mononitroverbindung des Tolylnaphtylamins. Es besitzt den Schmelzpunkt 188°.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,1210 g Substanz gaben bei 18° C. und 726,0 mm Druck 10,8 ccm feuchten Stickstoff = 9,84 % N.

0,1094 g Substanz gaben bei 18° C. und 715,2 mm Druck 10,2 ccm feuchten Stickstoff = 10,12 % N.

Berechnet für

$C_7H_7NHC_{10}H_6NO_2$ = 10,07 % N.

Trägt man die Salpetersäure im Überschuss ein und ohne Kühlung, so kann man den in Benzol unlöslichen Teil vermehren. Ich liess bis zu zehn Molekülen Säure einwirken und erhielt nach dem Auskochen mit Benzol im Soxhelet-Extraktionsapparat bis zu $3^1/_2$ g unlösliches (immer auf 10 g Ausgangsmaterial gerechnet). Es zeigte sich, dass drei Nitrogruppen drin enthalten sind. Das Trinitrotolylnaphtylamin ist hellgelb; löst sich nicht in den gewöhnlichen Solventien, hingegen in Nitrobenzol. In wässrigem Alkali löst es sich mit dunkelroter Farbe, während die weniger nitrirten Produkte darin unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 245°.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,1382 g Substanz gaben bei 18° C. und 726,0 mm Druck 19,6 ccm feuchten Stickstoff = 15,64 % N.

0,1400 g Substanz gaben bei 17° C. und 710,6 mm Druck 20,0 ccm feuchten Stickstoff = 15,47 % N.

Berechnet für

$C_{17}H_{12}N(NO_2)_3$ = 15,22 % N.

Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe.

In neuerer Zeit werden direkt färbende Baumwollfarbstoffe hergestellt durch Schmelzen geeigneter Substanzen, namentlich gewisser Diphenylaminderivate mit Schwefel und Schwefelalkali. Ihre Constitution ist noch nicht festgestellt. Es sind meist Farbstoffe zum Schwärzfärben.

Zu dieser Schmelze eignen sich viele Verbindungen, hauptsächlich Oxyamido- und Nitramidokörper und solche, die durch Reduktion derartige Verbindungen liefern können. Dazu gehören also auch die Polynitroverbindungen. Es lag nahe, einen Versuch mit meinem Trinitrotolylnaphtylamin zu machen.

Die allgemeine Arbeitsweise ist folgende: In eine Schmelze von variirenden Mengen Schwefel und Natriumsulfid wird der betreffende Körper eingetragen und mehrere Stunden auf Temperaturen von 100—200° erhitzt; manchmal folgt noch Rösten bei höherer Temperatur.

Das Produkt wird direkt zum Färben benutzt, da es meist in Wasser leicht löslich ist. Das Ausfärben geschieht in Bädern, denen wechselnde Mengen Natriumchlorid, Soda, Natriumsulfid u. s. w. beigegeben werden. Die erhaltenen, grösstenteils blauschwarzen, braunschwarzen oder blauen bezw. grünen Töne sind teilweise abhängig von den Mengenverhältnissen, in denen Schwefel und Schwefelalkali bei der Schmelze gewählt werden, ferner von der Einwirkungsdauer, von der Temperatur und von den Beigaben zum Färbebad.

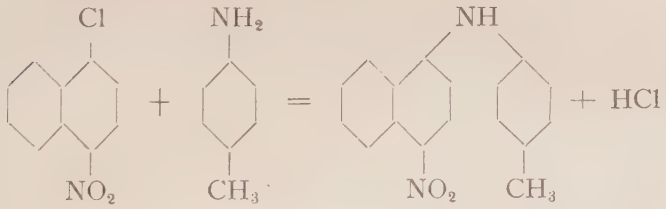
Um meinen Körper auf die Möglichkeit zu prüfen, ob er solche Farbstoffe liefere, habe ich folgende Versuche ausgeführt:

Vier Teile krystallisirtes Natriumsulfid habe ich mit drei Teilen Schwefel geschmolzen und darauf einen Teil Trinitrotolylnaphtylamin zugefügt. Es wurde dann sieben Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, bei Versuch II ebenso-

lang im Ölbad bei 140—160°, bei Versuch III fünf Stunden auf 140°, sodann noch zwei Stunden auf 250°. Von allen drei Schmelzen löst sich sehr wenig in Wasser. Baumwolle nimmt in diesen Lösungen nur einen graugelblichen Ton an. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit Natronlauge, so geht ein grosser Teil in Lösung. Baumwolle nimmt hieraus Farbstoff auf. Das Produkt I liefert einen rotbraunen Ton, II neigt gegen kastanienbraun und III zeigt das tiefste braun.

Versuch eines Constitutionsbeweises der Nitroverbindungen.

Um zu ermitteln, welche Stelle die Nitrogruppe einnimmt, ob sie im Tolyl- oder im Naphtylkern sitzt, wurde eine Reihe von Versuchen vorgenommen. Zu diesem Zwecke verwandte ich α_1 α_2- und α_1 α_3-Chlornitronaphtalin, die in neuerer Zeit fabrikmässig hergestellt werden. Durch Condensation mit p-Toluidin sollte p-Mononitro-α-naphtyl-p-tolylamin entstehen nach der Gleichung:



Dieses wäre dann zu vergleichen mit dem Produkt, das durch direktes Nitriren des Tolylnaphtylamins erhalten wurde.

Eine Lösung von molekularen Mengen Chlornitronaphtalin und p-Toluidin in Alkohol wurde mehrere Stunden auf

dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt[1]. Sodann wurde mit Wasserdampf destillirt, um das Produkt von unzersetztem Toluidin zu reinigen. Es zeigte sich, dass sämtliches Toluidin überging und unverändertes Chlornitronaphtalin zurückblieb.

Dasselbe Resultat erhielt ich bei Erhitzen von Chlornitronaphtalin gelöst in einem Überschuss von p-Toluidin sowohl im Wasserbad[2] als auch im Ölbad bei 160°.

Auch in Benzollösung[3] wirkten die beiden Körper nicht aufeinander ein. Bei diesen Versuchen sollte die zu bildende Salzsäure unschädlich gemacht werden durch überflüssiges Toluidin, mit dem sie sich verbinden würde.

Weitere Versuche wurden in absolutem Alkohol unter Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat ausgeführt[4]. Doch auch diese Methode war resultatlos; ebenso das Erhitzen auf 180°, bei welchem statt des Alkohols überschüssiges Toluidin angewandt wurde.

Um eine kräftigere Einwirkung zu erzielen, wurde mit metallischem Natrium behandelt.[5] Bei 130° wurde Natrium in p-Toluidin gelöst, sodann unter Zugabe des 1,4-Chlornitronaphtalins die Temperatur auf 230° gehalten. Aus der er-

[1] Schöpff, B. 22. 903 und 23. 1839. Heim, B. 21. 2302. Dinitrophenylnaphtylamin aus Dinitrobrombenzol und α-Naphtylamin. Willgerodt, B. 9. 977, o-p-Dinitrophenyltolylamin aus Dinitrochlorbenzol und p-Toluidin.

[2] Clemm, B. 3. 128. Dinitrodiphenylamin aus Dinitrobenzol und Anilin.

[3] Merz und Weith, B. 15. 2720. Tetranitronaphtylphenylamin aus Bromtetranitronaphtalin und Anilin.

[4] Badische Anilin und Sodafabrik D. R. P. 116677. p-Chlor-o-o-dinitro-p'-oxydiphenylamin aus p-Amidophenol und 1,4 Dichlor-2,6-dinitrobenzol.

[5] Häussermann und Bauer, B. 32. 1912. Tetraphenylphenylendiamin aus Diphenylamin und p-Dichlorbenzol. Herz, B. 23. 2541. Diphenylnaphtylamin aus Diphenylamin und α-Bromnaphtalin.

haltenen schwarzen Masse wurde mit Alkohol unverändertes Ausgangsprodukt herausgelöst, das übrige in Benzol gelöst und mit Ligroin behandelt. Das resultirende Produkt ist ein dunkelbraunes Pulver, das bei 210° schmilzt und 6,74 % Stickstoff enthält, also nicht die gewünschte Nitroverbindung ist, welche 10,07 % Stickstoff besitzen soll.

Intensiver wirkt Natriumalkoholat. Nach siebenstündigem Erhitzen war nur noch die Hälfte der angewandten Substanz unverändert, das übrige erschien als dunkelbraunes Pulver, welches sich scheiden liess in einen in Benzol löslichen Teil und einen unlöslichen. Bei dem Produkt aus α_1 α_2-Chlornitronaphtalin gibt es aus Benzol amorphe Schüppchen, die bei 130° schmelzen und 6,97 % Stickstoff enthalten, während das unlösliche keinen Schmelzpunkt aufweist und 7,32 % Stickstoff besitzt.

Bei der Anwendung von α_1 α_3-Clornitronaphtalin gab es aus Benzol durch Behandeln mit Ligroin braune Nädelchen, die bei 245° schmelzen und 8,87 % Stickstoff enthalten. Eine Einwirkung hat also stattgefunden, aber nicht die gewünschte.

Weitere Versuche wurden noch mit Natracettoluid[1] ausgeführt; doch führten auch diese nicht zum gewünschten Resultat.

Die negativen Ergebnisse stimmen mit Angaben von Schöpff[2] [3]. Er schreibt:

Bromverbindungen wirken besser als die des Chlors. Der Austausch der Halogenatome im Benzolkern erfolgt um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind; sehr schwer erfolgt der Austausch, wenn nur eine Nitrogruppe und zwar

---

[1] Hepp, B. 10. 327.

[2] B. 22. 903.

[3] Genaue Studien über Gesetzmässigkeiten beim Austausch von Halogenatomen, wo diese Tatsachen auch hineinpassen, sind von Dr. Julius gemacht worden. Siehe Chemiker-Zeitung 1901, Nr. 17, 182.

in Orthostellung zum Halogenatom vorhanden ist, gar nicht, wenn die Parastellung durch die Nitrogruppe besetzt ist. Auch die Homologen des Anilins zeigen dieselbe Wirkung; hingegen lieferte Naphtylamin keine brauchbaren Körper.

Meine Körper weisen nun alle Nachteile auf, welche eine Condensation zu verhindern im stande sind. Sie sind Chlorderivate, besitzen nur eine Nitrogruppe und diese nicht in Orthostellung und gehören den weniger leicht wirkenden der Naphtalinreihe an.

Anmerkung.

Chattaway und Lewis[1] versuchten eine ähnliche Condensation, konnten aber erst nach zwölfstündigem Erhitzen von β-Chlornaphtalin mit Clorbenzol und metallischem Natrium auf 140° geringe Ausbeuten an Phenylnaphtalin erhalten.

Kym[2] erhielt aus α-Chlornaphtalin, p-Toluidin und Natronkalk ebenfalls kein Tolyl-α-Naphtylamin. Er constatirt hingegen eine Umlagerung zu einem Derivat des β-Naphtylamins.

[1] B. 28 Ref. 183 und Journ. chem. Soc. 1894. 1. 869.
[2] B. 28 Ref. 387 und Journal f. prakt. Chemie 51. 325.

VI.

Bromirung von p-Tolyl-α-Naphtylamin.

Kleinere Versuche zeigten, dass Brom von Tolylnaphtylamin unter heftiger Erwärmung aufgenommen wird. Die Ausführung der Proben geschah sowohl in Eisessiglösung, als in Benzol- und in alkoholischer Lösung. Eisessig eignet sich sehr gut, doch fand sich das beste Mittel, besonders für grössere Quantitäten Brom, im Schwefelkohlenstoff.

Die allgemeine Arbeitsweise ist folgende: Zu einer Lösung des Amins in Schwefelkohlenstoff wird allmählich das Brom unter Kühlen und Schütteln zutropfen gelassen. Darauf wird der Schwefelkohlenstoff abgedunstet und das Produkt auf dem Wasserbad getrocknet.

Die Masse verhält sich nun verschieden je nach der angewandten Menge Brom.

Verwendet man zwei Atome gleich einem Aequivalent Brom nach der Gleichung

$$C_{17}H_{15}N + 2\ Br = C_{17}H_{14}NBr + HBr$$

so erhält man beim Abdunsten ein graues Pulver. Von diesem lässt sich bei der Reinigung ein kleiner Teil trennen, der in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigäther, Chloroform und Xylol löslich ist, aber aus allen als dunkelgrüner Teig erstarrt und nicht krystallisirt erhalten werden kann. Die Hauptmasse blieb immer ungelöst und erwies sich als Monobromtolylnaphtylamin vom Schmelzpunkt 220 °.

Analyse.

Brombestimmung.

Die gewöhnliche Brombestimmung im Rohr erwies sich als unzweckmässig, da die Substanz sehr resistent gegen Salpetersäure ist. Deshalb wurde sie im Tiegel mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt, mit Salpetersäure angesäuert und das Brom mit Silbernitrat ausgefällt.

0,4946 g Substanz gaben 0,2940 g Silberbromid
= 25,30 % Br.

0,4174 g Substanz gaben 0,2491 g Silberbromid
= 25,40 % Br.

Berechnet für
$C_{17}H_{14}NBr$ = 25,64 % Br.

Führt man zwei Moleküle Brom ein, so lässt sich das Produkt auf dem Wasserbad nicht zur festen Masse eindampfen, sondern bleibt syrupartig und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, aus der sich geringe Mengen der Monobromverbindung gewinnen lassen, die Hauptmenge krystallisirt aber nicht, sondern bildet mit den verschiedenen Lösungsmitteln einen unerquicklichen Teig.

Dieselben ungünstigen Resultate zeigen sich bei der Bromirung mit drei und vier Molekülen Brom, während bei der Zugabe von grösseren Mengen sehr schön krystallisirte Produkte entstehen.

Hat man fünf Moleküle Brom zutropfen lassen, so geht beim Eindampfen neben grossen Mengen Bromwasserstoff ein kleiner Teil Brom weg und es hinterbleibt eine schon in der Hitze vollkommen trockene, graubraune, pulverisirbare Masse. Aus dieser erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 162 °. Das reine Produkt ist in Alkohol äusserst schwer löslich.

Analyse.

Brombestimmung.

Im Gegensatz zur Monobromverbindung sind alle übrigen leicht zersetzlich durch Salpetersäure und sind daher die Analysen durch Erhitzen im Rohr mit Silbernitrat und Salpetersäure ausgeführt.

0,2550 g Substanz gaben 0,3496 g Silberbromid
= 58,34 % Br.

Berechnet für
$C_{17}H_{11}NBr_4$ = 58,29 % Br.

Wir haben also eine Tetrabromverbindung erhalten.

Wendet man einen grossen Überschuss von Brom an, nämlich zehn Moleküle, so erhält man ein Gemisch von Hexa- und Tetrabromtolylnaphtylamin und zwar nicht dieselbe Tetraverbindung wie oben, sondern eine isomere mit dem Schmelzpunkt 212 °. In Alkohol sind diese Verbindungen wieder äusserst schwer löslich.

Durch fraktionirtes Krystallisiren lassen sich die beiden Derivate schon beim ersten Mal fast quantitativ trennen, da der Körper, der sechsmal Brom enthält, bedeutend leichter in Benzol löslich ist.

Es krystallisirt diese Tetrabromverbindung in grauweissen 1—2 mm grossen Tafeln, die bei andauerndem Erhitzen auf 115 ° vollkonmen unverändnrt bleiben.

Die Hexabromverbindung dagegen besteht aus grünlichgelben kurzen Säulen, die bei 185 ° schmelzen und bei andauerndem Erhitzen auf 115 ° sich zersetzen.

Analyse.

Brombestimmung in der bei 212 ° schmelzenden Verbindung.

0.2012 g Substanz gaben 0,2748 g Silberbromid
= 58,12 % Br.

Berechnet für
$C_{17}H_{11}NBr_4$ = 58,29 % Br.

Brombestimmung in der bei 185° schmelzenden Verbindung.

0,2400 g Substanz gaben 0,3808 g Silberbromid
= 67,52 % Br.

Berechnet für

$C_{17}H_9NBr_6$ 67,89 % Br.

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Bestimmungen wurden nach der Beckmann'schen[1] Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt. Man bestimmt den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, in diesem Falle Benzol, und darauf den einer Lösung von bekanntem Gehalt an dem zu untersuchenden Körper. Die Differenz des Thermometerstandes zeigt die Gefrierpunktserniedrigung an, aus der sich das Molekulargewicht berechnen lässt.

Bestimmung mit dem bei 185° schmelzenden Hexabromtolylnaphtylamin.

0,1048 g in 13,760 g Benzol gelöste Substanz gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,052°.

Das Molekulargewicht lässt sich aus diesen Angaben nach folgender von Raoult anfgestellten Formel berechnen:

$$M = \frac{PC}{E}$$

P bezeichnet die Anzahl Gramme, welche in 100 g des Lösungsmittels enthalten sind

$$= \frac{0{,}1048 \cdot 100}{13{,}760}$$

[1] Beckmann, Z. physik. Chem. 1887. 2. 638 und 715 und 1891. 7, 323.

C die Molekulardepression des Lösungsmittels
für Benzol = 50
E die Gefrierpunktserniedrigung.

$$M = \frac{0{,}1048 \cdot 100 \cdot 50}{13{,}760 \cdot 0{,}052} = 732$$

Berechnet für

$C_{17}H_9NBr_6$ 707

Bestimmung
mit dem bei 212° schmelzenden Tetrabromtolylnaphtylamin.

0,0618 g in 13,550 g Benzol gelöste Substanz gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,040°.

$$M = \frac{0{,}0618 \cdot 100 \cdot 50}{13{,}550 \cdot 0{,}040} = 570$$

Berechnet für

$C_{17}H_{11}NBr_4 = 549$

Die Genauigkeit der Methode, die im allgemeinen ca. 5 % des resultirenden Molekulargewichtes beträgt, wächst natürlich, wenn der Wert von E steigt; dies wird durch Vergrösserung von P erreicht. Im vorliegenden Falle konnte der geringen Löslichkeit des Stoffes wegen in der Zugabe von Substanz nicht weiter gegangen werden.

Die Eigenschaften der gefundenen Verbindungen lassen sich folgendermassen zusammenstellen:

Verbindung	$C_{17}H_{14}NBr$	$C_{17}H_{11}NBr_4$	$C_{17}H_{11}NBr_4$	$C_{17}H_9NBr_6$
Schmelzpunkt . .	220 °	212 °	162 °	185 °
Löslichkeit in:				
Alkohol	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Äther	„	schwer	ziemlich	ziemlich schwer
Benzol	„	ziemlich leicht	leicht	leicht
Chloroform	„	„ „	„	ziemlich leicht
Xylol	„	„ „	„	leicht
Eisessig	„	sehr schwer	ziemlich	ziemlich schwer

VII.

Chinonimidfarbstoffe.

Oxazime.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt unter dem Namen Nilblau[1] einen Farbstoff in den Handel, den sie durch Einwirkung von Nitrosodiäthylmetamidophenol auf α-Naphtylamin erhält. Das darauf bezügliche Patent mit seinen Zusätzen[2] erstreckt sich auf folgende Componenten: Einerseits Nitrosodiäthyl- und Nitrosodimethylmetamidophenol und anderseits auf α-Naphtylamin, dessen Monoäthyl-, Dimethyl- und Benzylderivat und ferner auf die Alkalisalze der α-Naphtylamin-$\alpha_1\beta_3$, $\alpha_1\beta_4$, $\alpha_1\alpha_4$, $\alpha_1\alpha_2$ und $\alpha_1\alpha_3$-Sulfosäuren.

Zu einem weiteren Derivat dieses Nilblaus gelangten Nietzki und Bossi[3], das sie als phenylirtes Niblau auffassen. Es wird erhalten durch Behandeln von Phenyl-α-Naphtylamin mit Nitrosodimethylmetamidophenol. Dasselbe Produkt erhielten sie durch Einführen von Anilin in das Meldolablau; wodurch sie bewiesen, dass Niblau ein amidirtes Meldolablau ist.

Ich habe mir nun zur Aufgabe gesetzt, diese Verhältnisse auch an den tolylirten Derivaten zu studiren und zwar bei den dimethylirten Verbindungen wie bei den diäthylirten.

[1] D. R. P. 45268.
[2] D. R. P. 60922, 71147, 74519.
[3] B. 25. 2998.

Diese Farbstoffe gehören zu der Klasse, die Witt mit dem Namen

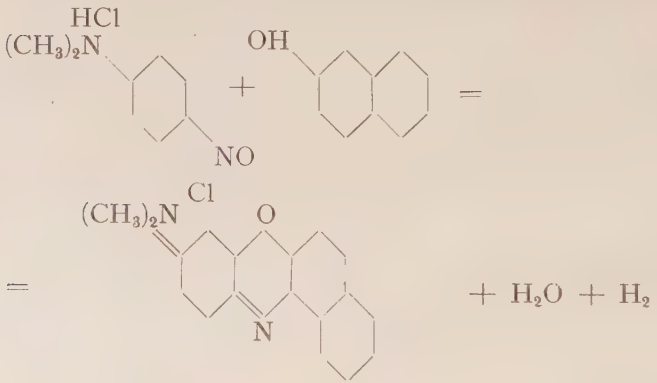
Cyanamine

belegt hat.

Farbstoff aus Meldola's Naphtolblau und p-Toluidin.

Zuerst stellte ich mir Meldola's Naphtolblau oder Neublau nach den Angaben von Meldola[1] her.

10 g β-Naphtol wurden in 10 g Eisessig gelöst und in der Hitze 13 g gleich ein Aequivalent salzsaures Nitrosodimethylanilin beigefügt und kurze Zeit erhitzt. Die Schmelze nimmt sehr bald einen tiefblauen Ton an. Die Reaktion ist vor sich gegangen nach der Gleichung:



Der nascirende Wasserstoff greift das Nitrosodimethylanilin an und reducirt einen Teil zu Dimethylparaphenylendiamin, das sich in den Mutterlaugen findet. Doch verbessert sich die Ausbeute, die dadurch eine schlechte wird, nicht durch einen Überschuss von Nitrosodimethylanilin.

[1] B. 12, 2065.

Die Schmelze wird sodann in Wasser gegossen, wobei sich der Farbstoff grossenteils ausscheidet. Es wird filtrirt, in heissem Alkohol gelöst und zu der Lösung etwas concentrirte Salzsäure beigefügt, um die sonst leicht eintretende, teilweise Zersetzung zu vermeiden. Daraus krystallisirt das Naphtolblau in Nädelchen.

In dieses Naphtolblau kann durch Kochen in alkoholischer Lösung C_7H_7NH- eingeführt werden. Schon durch einen kleinen Versuch im Reagensrohr wird ersichtlich, dass ein neuer Farbstoff entsteht, indem die violette Farbe des Naphtolblaus übergeht in ein reines dunkelblau; besser noch lässt sich die Veränderung im Spektroskope nachweisen.

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt: Das Meldolablau wurde in Alkohol gelöst und mit einem Überschuss von p-Toluidin zwei Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Die Umwandlung ist beendigt; unter Zusatz von etwas Salzsäure wird auskrystallisiren gelassen.

Der neue Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich und zwar in destillirtem mit blauer Farbe, in Brunnenwasser weinrot. Aus dieser weinroten Lösung scheidet sich beim Stehen die Farbbase vollständig aus und die Lösung entfärbt sich. Die im Brunnenwasser enthaltenen Carbonate sind also stark genug, um das Farbsalz zu zerstören. In Alkohol und Eisessig ist der Farbstoff löslich.

Durch Ammoniakzusatz entsteht aus dem Salz die viel schwerer lösliche Base. Dies ist das beste Reinigungsmittel des Farbstoffes.

Der Farbstoff wird in viel Alkohol gelöst und mit alkoholischem Ammoniak versetzt, wobei die tiefblaue Farbe sofort in rotviolett umschlägt. Die Base scheidet sich in braunen Nädelchen aus, wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

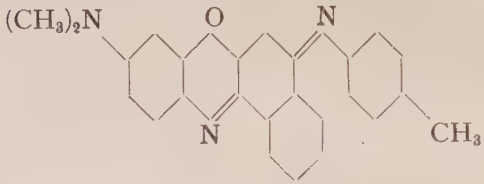
Sie ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter löslich. Sie besitzt den Schmelzpunkt 199°.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,0890 g Substanz gaben bei 17° C. und 724,2 mm Druck 9,0 ccm feuchten Stickstoff = 11,17 % N.

Berechnet für



= 11,08 % N.

Farbstoff aus p-Tolyl-α-Naphtylamin und Nitrosodimethylmetamidophenol.

Das zur Bildung des Farbstoffes notwendige salzsaure Nitrosodimethylmetamidophenol stellte ich mir her nach den Angaben des Nilblau-Patentes.[1]

10 g Dimethylmetamidophenol werden in 30 ccm concentrirter Salzsäure gelöst. Hierein lässt man eine Lösung von 5,3 g gleich ein Aequivalent Natriumnitrit in 10 g Wasser unter Rühren langsam zutropfen bei starker (auswendiger und inwendiger) Eiskühlung. Das salzsaure Nitrosoprodukt scheidet sich in gelben Nadeln aus, wird abgenutscht und getrocknet. Es ergaben sich 10 g.

[1] Badische Anilin- und Sodafabrik. D. R. P. 45268.

Darstellung des Farbstoffes.

10 g Tolylnaphtylamin werden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und auf 70—80° erhitzt. Hierauf trägt man allmählich das Nitrosodimethylmetamidophenol in kleinem Überschuss ein. Die Schmelze wird grün. Nun wird zum Kochen erhitzt, die Farbe schlägt sofort in blau um. Nach einer halben Stunde giesst man in Wasser; es entsteht ein flockiger Niederschlag. Dieser wird einige Zeit stehen gelassen, dann filtrirt, gepresst, getrocknet; es waren 20 g Rohprodukt, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt 8 g reinen Farbstoff ergaben.

Dieser Farbstoff ist in heissem Wasser etwas löslich, in Brunnenwasser fällt beim Stehen die Base aus; in Alkohol und Eisessig ist er löslich. Beim Verdünnen geht das tiefblau der alkoholischen Lösung nach und nach in violett, weinrot bis rosa über.

Der Farbstoff wurde in viel Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt. Die Farbe schlägt um und allmählich fällt die Farbbase in ganz feinen braunroten Nädelchen aus. Sie ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem etwas mehr löslich. Sie besitzt den Schmelzpunkt 198—200°.

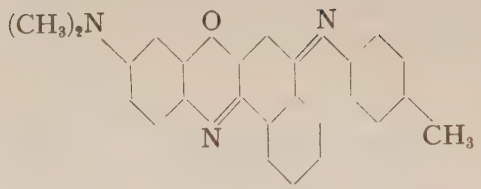
Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,1048 g Substanz gaben bei 18° C, und 720,0 mm Druck 10,8 ccm feuchten Stickstoff = 11,26 % N.

0,1280 g Substanz gaben bei 18 % C. und 724,1 mm Druck 12,8 ccm feuchten Stickstoff = 10,99 % N.

Berechnet für



= 11,08 % N.

Vergleichen wir nun die beiden erhaltenen Farbstoffe miteinander, so sehen wir, dass sie die selben Eigenschaften besitzen, ihre Basen sich gleich verhalten und identischen Schmelzpunkt aufweisen.

Es wurde noch eine Löslichkeitsbestimmung ausgeführt. Bezeichnen wir der Einfachheit halber den aus Naphtolblau und p-Toluidin erhaltenen Farbstoff mit A, denjenigen aus p-Tolyl-α-Naphtylamin und Nitrosodimethylmetamidophenol hergestellten mit B.

In 8 g Alkohol bleiben bei 60 ° von 0,4000 g Farbbase ungelöst:

bei A = 0,3718 g,
bei B = 0,3724 g.

Beim Erkalten schieden sich aus:

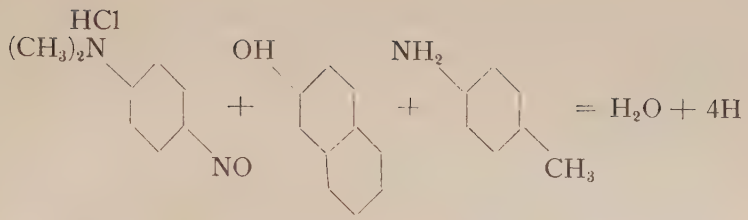
bei A = 0,0066 g,
bei B = 0,0068 g.

In der Kälte blieben gelöst:

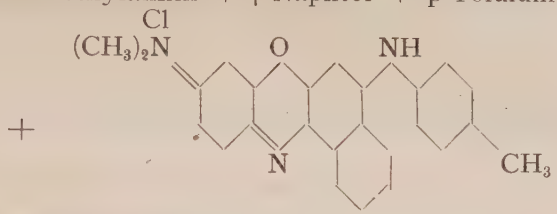
bei A = 0,0212 g,
bei B = 0,0200 g.

1 g Farbbase jeder Herstellungsart löst sich also in 400 g kaltem Alkohol oder in 300 g Alkohol von 60 °. Dies beweist, dass wir den gleichen Farbstoff vor uns haben. Das Resultat wird bestätigt durch die spektroskopische Analyse.

Die Constitution des Farbstoffes ergibt sich aus den beiden Entstehungsweisen und ist am leichtesten ersichtlich aus den folgenden Bildungsgleichungen:

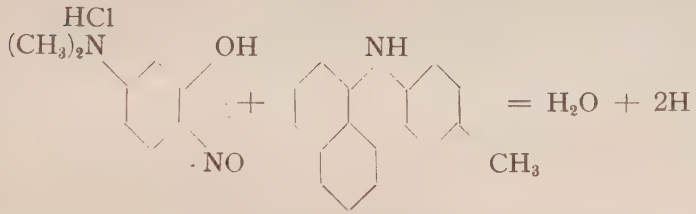


salzsaures Nitrosodimethylanilin + β Naphtol + p-Toluidin

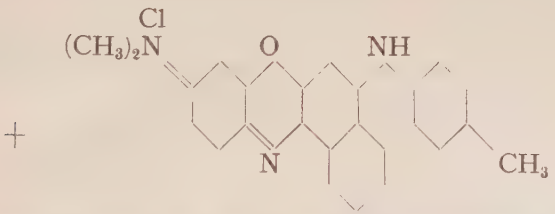


Tolylamidonaphtodimethylamidophenoxazimiumchlori

und



salzsaures Nitrosodimethylmetamidophenol + p-Tolyl-α-Naphtylamin



Tolylamidonaphtodimethylamidophenoxazimiumchlorid.

Es entsteht somit das tolylirte Nilblau oder tolylamidirte Meldolablau, ein neuer Beweis, dass diese beiden Farbstoffe Nilblau und Meldolablau sich nur durch die Amidogruppe in α-Stellung des Naphtylrestes unterscheiden.

Die Ausbeuten sind schlecht, da durch den entstehenden Wasserstoff eine glatte Reaktion verhindert wird. Neben dem Farbstoff dürfte wohl eine Leukoverbindung desselben entstehen.

Die Herstellungsmethode aus Tolylnaphtylamin gibt die bessern Resultate, was bei dem Diäthylderivat noch bedeutend stärker zu Tage tritt.

Farbstoff aus Diäthylnaphtophenoxazimchlorid und p-Toluidin.

Herstellung des Nitrosodiäthylanilins.

Führt man das Nitrosiren auf ganz gleiche Art durch wie beim Dimethylderivat, so scheidet sich nichts aus; alles bleibt in der concentrirten Salzsäure gelöst. Nimmt man aber nur die Hälfte von der im Nilblau-Patent angegebenen Salzsäure, so bildet sich das Nitrosoprodukt in guter Ausbeute und schönen Krystallen.

Herstellung des Diäthylnaphtophenoxazimchlorids.

Die Bildung des Diäthylp roduktes geht schwieriger von statten als die des dimethylirten Derivates des Meldolablaus, und ergibt noch weniger gute Ausbeuten.

Die bei Meldolablau angewandte Methode, Zusammenbringen und Kochen von β-Naphtol und Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat in Eisessig, führt nicht zum Ziel. Es entsteht wohl eine blaue Schmelze; doch giesst man diese in Wasser, so bleibt letzteres vollkommen farblos und nimmt aus der Schmelze nur die Essigsäure heraus. Mit Alkohol gibt es schmierige Ausscheidung. Zum erwünschten Produkt gelangte ich auf folgendem Weg.

5 g β-Naphtol wurden in 30 g Alkohol gelöst und 6 g (gleich ein Aequivalent) Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat beigegeben. Diese braun gefärbte Lösung wurde am Rückflusskühler erhitzt, bis die Farbe in tiefblau übergegangen war. Nach zwei Stunden wurde in Wasser gegossen, mit Kochsalz ausgesalzen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten 2 g schön krystallisirter, wasserlöslicher Farbstoff.

Dieser wurde wiederum in alkoholischer Lösung mit p-Toluidin gekocht, wodurch dieses in den Naphtylkern eingreift; der neue Farbstoff wurde præcipitirt und aus Alkohol unter Salzsäurezusatz krystallisirt. Die Ausbeuten sind sehr schlechte.

Die Herstellung der Farbbase geschieht auf die gleiche Art und Weise wie beim folgenden Farbstoff beschrieben ist.

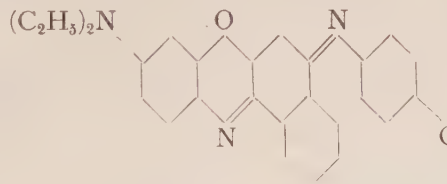
Der Farbstoff ist wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Base ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Sie besitzt den Schmelzpunkt 209,5 °.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,1264 g Substanz gaben bei 18° C. und 730,0 mm Druck 11,9 ccm feuchten Stickstoff = 10,44 % N.

Berechnet für



= 10,32 % N.

Farbstoff aus p-Tolyl-α-Naphtylamin und salzsaurem Nitrosodiäthylmetamidophenol.

Zu demselben Farbstoff gelangte ich, indem ich mein Tolylnaphtylamin mit salzsaurem Nitrosodiäthylmetamidophenol behandelte. Letzteres stellte ich mir auf dieselbe Weise her, wie das dimethylirte Nitrosoprodukt.

Den Farbstoff erhielt ich sowohl aus Eisessig wie aus Alkohol.

Er ist etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig; die stark verdünnte alkoholische Lösung ist weinrot.

Die Base wird ähnlich erhalten wie aus den früheren Farbstoffen. Die stark verdünnte alkoholische Lösung wird mit Ammoniak versetzt und die sich ausscheidenden Nädelchen gewonnen.

Diese sind in Wasser vollkommen unlöslich, ein Tropfen Säure gibt sofort die tiefblaue Lösung der Salze, in Alkohol schwer löslich mit rotvioletter Farbe. Die Nädelchen der Farbbase schillern grün. Sie besitzen den Schmelzpunkt 209,5 °.

Analyse.

Verbrennung.

0,1400 g Substanz gaben 0,4106 g Kohlensäure und 0,0852 g Wasser
= 79,99 % C.
= 6,76 % H.

0,1020 g Substanz gaben 0,2975 g Kohlensäure
= 79,55 % C.

Berechnet für $C_{27}H_{25}ON_3$
= 79,61 % C.
= 6,14 % H.

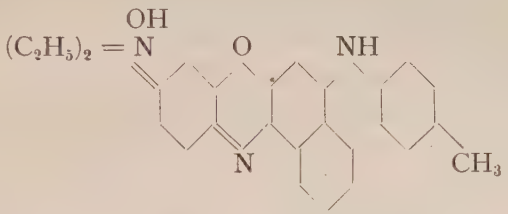
Stickstoffbestimmung.

0,1006 g Substanz gaben bei 22° C. und 732,2 mm Druck 9,8 ccm feuchten Stickstoff = 10,62 % N.

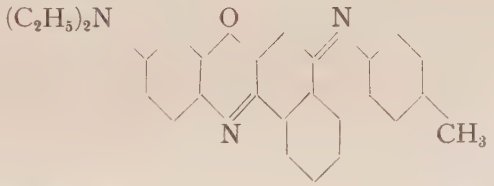
Berechnet für

$C_{27}H_{25}ON_3$ = 10,32 % N.

Auch hier wie bei ähnlichen Körpern zeigt sich ein merkwürdig hoher Wasserstoffgehalt, der eher auf die Base mit OH-Gruppe deuten würde:



doch weisen die Zahlen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs deutlich auf die wasserfreie Base, der die Chinonimidbindung im Naphtylrest zukommt.



Berechnet für		Gefunden		
$C_{27}H_{27}O_2N_3$	$C_{27}H_{25}ON_3$	I	II	III
C = 76,23	79,61	79,99	79,56	—
H = 6,35	6,14	6,76	—	—
N = 9,88	10,32	—	—	10,62

Diese beiden diäthylirten Farbstoffe zeigen also ebenfalls dieselben Löslichkeitsverhältnisse, ihre Basen identischen Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt, ihre Identität bestätigt das Spektroskop.

Die befolgten Darstellungsmethoden erweisen sich als sehr verschieden in Bezug auf die Ergebnisse. Während bei

der ersteren nur geringe Ausbeuten erhalten werden, liefert die Condensation von Tolylnaphtylamin mit p-Toluidin verhältnismässig sehr gute Resultate.

Spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

Farbstofflösungen zeigen die Eigenschaft, gewisse Lichtstrahlen zu absorbiren. Wenn man daher verdünnte Lösungen der Farbstoffe in einem Spektroskop beobachtet, das durch homogenes Licht beleuchtet ist, so findet man das continuirliche Spektrum durch dunkle Banden unterbrochen. Die Form der Absorptionsstreifen ist für die Farbstoffe einer Gruppe in der Regel gleich, die Anwendung desselben Lösungsmittels vorausgesetzt. Meist variirt jedoch die Stelle des Spektrums, an welcher die Banden auftreten.

Die gleiche Form zeigen Farbstoffe, welche dasselbe Chromophor und identische salzbildende Gruppen besitzen; trifft das eine nicht zu oder variirt auch nur die Anzahl der letzteren, so haben wir verschiedene Formen.[1]

Auf diese Thatsachen gründet Formánek eine Methode, Farbstoffe spektroskopisch zu analysiren.[2] Durch genaues Messen der Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen kann man auf den Farbstoff zurückschliessen.

[1] Möhlau und Uhlmann A. (1895) 289. 90. geben schon an, dass homologe Farbstoffe coincidirende Absorptionsspektren hätten, analoge hingegen nicht. Sie beachten aber weder die genaue Lage der Spektren noch den Einfluss des Lösungsmittels auf die Form.

[2] J. Formánek, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1899. 260. J. Formánek, Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin, Verlag von J. Springer, 1900. Siehe auch: Lunge, chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin J. Springer, 1900, III. 972 und Z. f. angew. Ch. 1900, 476.

Tritt durch Zusatz von Säure oder Alkali eine Veränderung oder Zersetzung ein, so ändert sich auch die Form der Absorptionsstreifen. Im entgegengesetzten Fall bleibt die Form gleich, hingegen können sich die Streifen nach links oder rechts verschieben und an Intensität zu- oder abnehmen. Dies ist hauptsächlich von Wert, um Körper derselben Gruppe zu unterscheiden, die in neutraler Lösung sich fast oder ganz deckende Streifen zeigen. Die Anwendung eines andern Lösungsmittels kann hier auch zum Ziel führen.

Das Prinzip der Bestimmungsmethode von Formánek ist folgendes:

«Mittels eines Spektroskopes von geeigneter Dispersion wird zuerst die Form des Absorptionsspektrums der Farbstofflösung und somit die Gruppe, in welche der gesuchte Farbstoff gehört, bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden alle Farbstoffe je nach der Form ihrer Absorptionsstreifen in Gruppen und Untergruppen geteilt. Ist die Gruppe des fraglichen Farbstoffes festgestellt, so bestimmt man mittels einer passenden, am Spektroskope angebrachten Messvorrichtung die Lage des Absorptionsstreifens bezw. der Absorptionsstreifen, wodurch in vielen Fällen der Farbstoff schon charakterisirt ist.»

Will man noch sicherer sein oder genügt dies nicht, so versetzt man verschiedene Proben mit Säure und Alkali und beobachtet ihr Verhalten, ob Entfärbung oder Farbenveränderung auftritt und ob das Spektrum sich ändert oder verschwindet.

Um vergleichbare Resultate mit verschiedenen Spektroskopen zu erhalten, verwandelt man die Skalenteile in Wellenlängen, welche man in Milliontel Millimetern angibt. Zur Aichung des Apparates[1] bestimmt man die Skalenteile verschiedener charakteristischer Metall-Linien, deren Wellenlängen

[1] Vogel, Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe.

bekannt sind. Um dann jeden beliebigen Skalenteil sofort in Wellenlängen ausdrücken zu können, construirt man sich am besten eine Kurve, indem man in ein rechtwinkliges Coordinatensystem die Skalenteile als Abscissen und die Wellenlängen als Ordinaten aufträgt. So erhält man verschiedene Punkte, durch deren Verbindung die gewünschte Kurve entsteht, wie nebenstehende Abbildung zeigt.

Wenn man diese Kurve in grossem Maßstab construirt, so erhält man eine genügende Genauigkeit. Bei gewöhnlichen Spektroskopen, wie mir eins zur Verfügung stand, kann eine Decimale der Skalenteile abgelesen werden, bei scharfen Linien auch die zweite noch annähernd. Die Wellenlängen können auf der Kurve auf drei bis fünf Milliontel Millimeter abgelesen werden, was bei meinem Apparat gerade einem Zehntel Skalenteil entspricht.

Den Apparat stellt man sich so ein, dass die Frauenhofer'sche D-Linie genau auf den Skalenteil zehn zu liegen kommt.

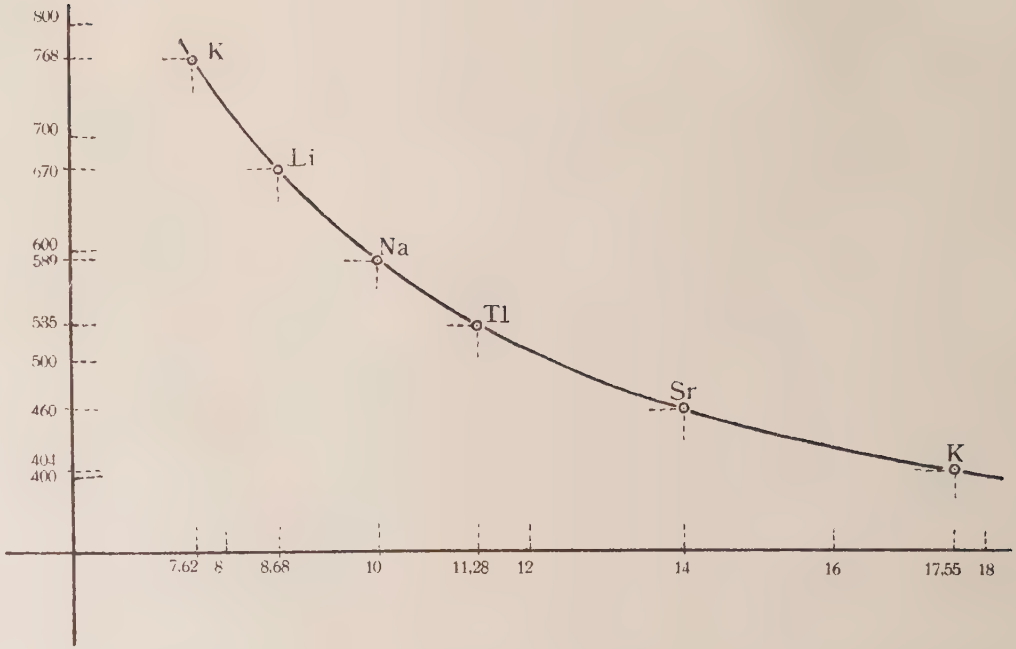
Folgende Punkte benutzte ich zur Construktion der Kurve:

Element	Skalenteil	Wellenlänge in Milliontel eines Millimeters nach Angström	
K	7,62	768	
Li	8,68	671	
Na	10,00	589	(Mitte zwischen den beiden Linien)
Tl	11,28	535	
Sr	14,00	461	(blaue Strontianlinie)
K[1]	17,55	404	

Vor jedem Gebrauch des Apparates überzeugt man sich, ob die Natriumlinie noch genau mit dem Skalenteil 10,00 übereinstimme.

[1] Bei schwacher Hitze erscheint die Kaliumlinie im Violetten nicht, wird jedoch leicht sichtbar bei Verpuffung von Kaliumnitrat oder -chlorat.

Wellenlängen-Kurve.



Wenn das Spektroskop geaicht ist, kann die Beobachtung des Farbstoffes beginnen. Zu diesem Zweck stellt man sich eine Lösung des Farbstoffes in dem gewünschten Lösungsmittel her und bringt eine Probe davon vor die Spalte des Kollimatorrohres. Dahinter stellt man die Beleuchtungslampe auf. Sind die Lösungen concentrirt, so sieht man gewöhnlich nur einen Absorptionsstreifen, der sich über den grössten Teil des Spektrums oder sogar über das ganze ausdehnt. Dann wird allmählich verdünnt, bis die Streifen scharf geworden sind und durch weiteres Verdünnen anfangen zu verblassen. Hierauf liest man an der Skala die Intensitätsmaxima ab und die Ausdehnung des oder der Streifen. Graphisch wird die Stärke der Verdunkelung durch den Abstand der Kurve von der Grundlinie angezeigt.

Das von mir erhaltene Tolylamidonaphtodimethylamidophenoxazimiumchlorid zeigte nach beiden Darstellungsweisen, sowohl aus Naphtolblau und p-Toluidin als auch aus Tolylnaphtylamin und salzsaurem Nitrosodimethylmetamidophenol identische Absorptionsspektra, was beweist, dass es ein und derselbe Farbstoff ist.

Es zeigt sich nämlich in wässeriger Lösung ein Hauptstreifen bei 8,7 (Wellenlänge 670) und ein Nebenstreifen rechts bei 9,8 (600). Die alkoholische Lösung zeigt nur einen Streifen bei 8,7 (670) mit Schatten rechts.

Vergleicht man nun mit der Charakteristik der Gruppen von Formánek, so findet man unter den blauen Farbstoffen:

«Gruppe I b. In die Gruppe 1 b gehören jene Farbstoffe, deren Absorptionsspektrum in wässeriger Lösung neben einem Streifen noch einen schwachen Nebenstreifen rechts zeigt, jedoch in Äthyl- und Amylalkohollösung bloss einen Streifen mit einem Schatten rechts aufweist.»

Dies stimmt also genau. Als Repräsentant der Gruppe gibt Formánek das Nilblau A der Badischen Anilin- und

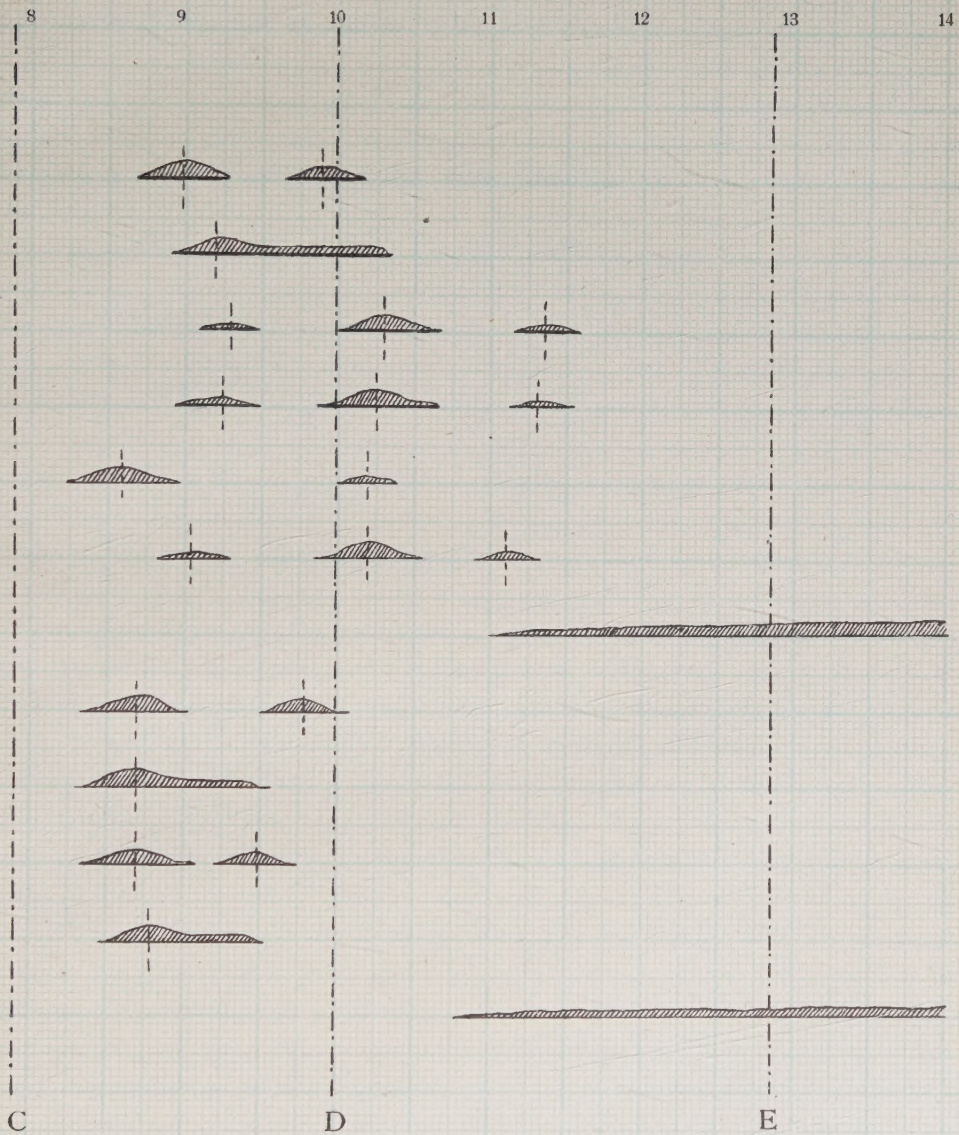
Sodafabrik, was beweist, dass mein Farbstoff homolog ist, also ein tolylirtes Nilblau.

Ganz analog verhalten sich meine beiden Farbstoffe, welche statt der Dimethyl- die Diäthylgruppe enthalten. Wieder haben wir in wässeriger Lösung einen Hauptstreifen mit Nebenstreifen rechts und zwar bei 8,7 (670) und 9,5 (615) und in alkoholischer Lösung einen Streifen mit Schatten rechts bei 8,7 (670). Der Einfluss der Äthylgruppen liegt also darin, dass der Nebenstreifen etwas nach links verschoben ist.

Ammoniakzusatz bringt in jedem Fall einen breiten Streifen im blauen und violetten Felde hervor, der in alkoholischer Lösung bleibend ist, weil Alkohol die Base in geringem Masse löst, in wässeriger jedoch sofort verschwindet, da die Base vollständig ausfällt und die Lösung farblos wird. Nur das Nilblau selber zeigt auch in wässerigem Ammoniak einen bleibenden Streifen, da seine Base in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Das als Zwischenprodukt hergestellte Meldolablau zeigt identisches Verhalten mit dem von Formánek angegebenen. (Gruppe III b, Neublau R, Bayer). Ein Hauptstreifen befindet sich bei 10,3 (575) begleitet von zwei äusserst schwachen Nebenstreifen bei 9,3 (625) und 11,3 (535). In Wasser und Alkohol sind die Bilder fast gleich (siehe Tabelle), nur sind in Wasser die Nebenstreifen noch schwächer.

Ganz analog verhält sich die Diäthylverbindung. (Der eine Nebenstreifen liegt in wässeriger Lösung links im dunkeln Teile des Spektrums, ist daher nicht mehr sichtbar).

Bei der Herstellung der Farbstoffe leistet das spektroskopische Bild wesentliche Dienste. Um zum Beispiel die Einwirkung des p-Toluidins auf das Meldolablau zu constatiren, genügt es, den Streifen bei 10,3 (575) des Ausgangsproduktes festzustellen, mit p-Toluidin zu kochen und wieder zu beobachten. Die Einwirkung hat stattgefunden, wenn sich der Streifen bei 8,7 (670) mit Schatten rechts befindet.

Absorptionsspektren der Farbstoffe.